

双层状氢氧化物 (LDH) 在混凝土中的应用: 综述

亚历山大·霍奇, 米哈伊尔·巴斯托斯, 丹尼尔·米尔, 扎希德·热鲁德克维奇

隶属机构: 葡萄牙材料研究所

摘要: 钢筋混凝土氯化物腐蚀问题是影响全球基础设施并造成巨大经济损失的严重问题。因此, 这个问题最近在科学界引起了相当大的关注。双层状氢氧化物 (LDH) 最近作为一种新型混凝土添加剂出现, 具有提高混凝土抗氯化物和减轻腐蚀的潜力。LDH是粘土状结构, 由带正电的阳离子层和缔合的氢氧化物和层间的可交换阴离子组成。由于这种电荷平衡结构, LDHs具有从环境中封装阴离子并将其替换为存在于其层中的可交换阴离子的特性。潜在的应用包括混凝土中的氯化物截留和缓蚀阴离子的输送。然而, 许多用途广泛的LDH组合物可以很容易地合成, 并且它们作为水泥添加剂的应用远远超出了混凝土中的缓蚀范围。本综述总结了LDH在混凝土中应用的最新进展。对最近发表的大量文献进行了严格审查, 并确定了趋势。

关键词: 双层状氢氧化物; 加强; 离子交换; 腐蚀; 混凝土

Application of Layered Double Hydroxides (LDH) in Concrete: A Review

Alexandre Hoche, Mikhail Bastos, Daniel Mir, Zahid Zheludkevich

Affiliation: Institute of Materials Research, Portugal

Abstract: The issue of chloride induced corrosion of reinforced concrete is a serious problem affecting infrastructure globally and causing huge economic losses. As such this issue has gained a considerable attention in the scientific community in the recent past. Layered Double Hydroxides (LDHs) have recently emerged as a new class of concrete-additives with a potential to increase the chloride resistance of concrete and mitigate corrosion. LDHs are clay like structures consisting of positively charged layers of cations with associated hydroxides and exchangeable anions in between the layers. Due to this charge balanced structure, LDHs possess the property of encapsulating an anion from the environment and replacing it with an exchangeable anion present in its layers. Potential applications include chloride entrapment in concrete and delivery of corrosion inhibiting anions. However, many versatile compositions of LDHs can be easily synthesized and their application as cement additives reach far beyond corrosion mitigation in concrete. This review presents a summary of recent advances on the applications of LDH in concrete. An extensive set of recently published literature has been critically reviewed and trends have been identified.

Keywords: Layered double hydroxides; reinforcement; ion exchange; corrosion; concrete

引言:

在上个世纪, 我们的星球经历了前所未有的人口增长。人口的增加伴随着建筑基础设施的增加, 主要是混凝土和钢铁。因此, 水泥生产行业显着加剧了全球变暖, 对全球二氧化碳排放的贡献率接近 5%。随着亚洲和南亚地区的新兴经济体专注于基础设施的快速扩张, 混凝土行业的碳足迹越来越大。此外, 过时或过时的生产设施/方法也加剧了水泥生产对环境的影响。为了减少水泥生产对环境的影响, 需要有更长使用寿命的混凝土基础设

施。然而, 由于与钢筋混凝土结构相关的各种退化现象, 如钢筋腐蚀、冻融循环、冰磨损和酸侵蚀, 基础设施的使用寿命大大降低。

在上述退化机制中, 钢筋混凝土结构特别容易受到氯化物引起的腐蚀。氯化物引起的腐蚀发生在暴露于除冰盐的桥面、停车场和人行道以及暴露于海洋和沿海环境的基础设施中, 例如近海桥墩。这种重要基础设施的迅速恶化可能会造成全世界严重的经济、环境和社会影响。现阶段需要的是研究创新、低成本和能够提高混凝

土结构耐氯性的材料。

近年来, 双层状氢氧化物(LDH)已成为一类新的工程材料, 可帮助控制混凝土结构的腐蚀并可能延长其使用寿命。LDHs是粘土状粉末材料, 通常被称为纳米容器或纳米容器, 具有从环境中捕获离子的能力。潜在的应用包括混凝土中的氯离子和碳酸离子截留。这项工作基于对最近发表的报告和文章的批判性审查, 概述了LDH在混凝土技术中的应用的最新技术。Raki等人在2004年和Yang等人在2013年提供了关于LDHs在混凝土中应用的首批评论之一。从那时起, 全球许多研究小组和公司开始广泛使用LDHs。因此, 可以在混凝土技术的各个分支中找到许多LDH应用。作者试图回顾截至2019年底的引用文献。本文介绍了对混凝土腐蚀过程、氯化物结合方面的理解, 以及LDH在混凝土中应用的最新进展。对LDH在混凝土中的氯化物结合方面进行了批判性审查, 但还讨论了其他相关影响, 例如LDH添加对力学性能的影响、用量和对微观结构的影响。

一、双层状氢氧化物

双层状氢氧化物是具有层状结构的纳米材料。这些层本身由与水镁石 $Mg(OH)_2$ 的层状结构一致的二价和三价阳离子形成。LDH中的层在本质上是带正电的, 因为它们是由于在其形成过程中一些二价阳离子被三价阳离子取代而形成的。这会导致电荷不平衡, 为了补偿这种过量的正电荷, 中间层可以保持带负电荷的阴离子, 以及层之间的一些松散结合的 OH^-/H_2O 。

LDH 廊道中的层间阴离子可以很容易地与外部环境中存在的阴离子交换。由于这种离子交换特性, LDHs 也被称为阴离子粘土。这种独特的特性使 LDH 成为一种用途广泛的材料, 因为它们可以帮助从环境中隔离阴离子, 并有可能在其位置释放定制的阴离子。因此, LDH 可用作在水泥环境中捕获引起腐蚀的物质和释放腐蚀抑制阴离子的潜在添加剂。LDH 可以以粉末形式合成, 并作为粘合剂含量的百分比或以浆料形式添加, 其中对总 w/c 比的修正应考虑到最初存在于浆料中的水量。

LDH 的离子交换特性已被用于不同学科的广泛应用, 例如药物输送系统、胃溃疡治疗、遗传科学、从水中去除有毒阴离子、金属表面防腐蚀保护层、海洋净化水以获得可用的栽培用水, 去除污染物和具有除冰性能的沥青混合料。在混凝土技术方面, LDH 作为水泥外加剂的研究始于 20 世纪末, 近年来 LDH 作为混凝土外加剂获得了相当的普及。

二、制备方法

LDHs 可以通过各种技术制备, 最简单和常用的是

共沉淀法。在该方法中, 将所需二价和三价金属盐的水溶液缓慢加入到含有水的混合器中, 并使其在碱性环境中同时共沉淀。通过添加所需 pH 值的碱性溶液使 pH 值保持恒定。通常, 共沉淀在 8-10 的 pH 值范围内进行。另一种简单的方法是离子交换法, 其中预先合成的 LDH 前体通过允许其层间阴离子与外部溶液中存在的所需客体阴离子进行离子交换来改性。需要注意的是, 离子交换方法受到 LDH 对客体阴离子的亲和力、交换介质的类型、温度、介质的 pH 值以及 LDH 本身的化学成分格的严格影响。共沉淀法和离子交换法均可用于合成具有缓蚀离子(如 NO_2^-)的 LDH。Zuo 等人利用二价阳离子的氧化物和三价阳离子的盐, 能够在含有 $NaNO_2$ 的碱性环境中直接合成 LDH- NO_2 。获得相同 LDH 的另一种方法是首先合成 LDH- NO_3 , 然后让 LDH 与含有 NO_2^- 离子的环境进行离子交换。两种合成路径都在 LDH 中提供了不同数量的嵌入 NO_2^- 。

另一种常用的方法是煅烧法, 其中将 LDH 加热到高温以去除层间水/ OH^- 和层间阴离子, 从而使其失去层状结构并形成无定形金属氧化物。再水合后, LDH 能够利用其在暴露于水时的“记忆效应”特性重建其结构, 并且还可以插入母体 LDH 中不存在的新阴离子。除了这些制备程序之外, 确实存在其他合成方法, 感兴趣的读者可以阅读 He 等人的工作。LDHs 在自然界中也自由存在。水滑石是一种天然存在的矿物, 属于 LDH 家族, 自 19 世纪以来就广为人知。化学上可以表示为 $Mg_6Al_2(OH)_{16}[CO_3] \cdot 4H_2O$ 。它最早是在挪威发现的, 由德奥化学家 Carl C. F. Hochstetter 于 1842 年报道。

三、LDH 与水泥环境的兼容性

LDHs 主要用于混凝土中, 通过利用 LDH 的离子交换特性来提高其抗氯性。然而, 在讨论离子交换性能和氯离子在水泥/混凝土中被 LDH 包封之前, 了解 LDH 与水泥的相容性很重要。在本节中, 讨论了与水泥的相容性、对力学性能的影响以及用量对微观结构的影响。讨论基于对该领域最近发表的文献的批判性分析。

对机械性能的影响: LDH 是纳米颗粒, 据报道可细化混凝土的微观结构, 而不会导致孔隙率显著增加。由于 LDH 通常以粉末形式添加到混凝土混合物中, 这些纳米颗粒均匀分布在基体中, 在水泥水化过程中, LDH 可以为水泥水化提供额外的成核位点。这反过来又可以促进 CSH 凝胶生长到空隙中, 从而细化微观结构。此外, 颗粒本身充当水泥基体内部的微填料或微聚集体。根据使用的 LDH 类型, 它可以对混凝土的力学性能, 尤其是其抗压强度产生积极影响。LDH 具有六边形片状结构, 如果它们能够

在成熟混凝土中保持其结构, 则所得混凝土也可以显示出增强的抗弯强度, 因为这些薄 LDH 片可以充当胶结材料之间的微梁元件, 因此有助于有效转移的弯曲应力。

LDH 用量对显微结构的影响: 与 LDH 合作的不同作者采用不同剂量的 LDH 用于混凝土中。通常会评估一系列值并使用更高的剂量, 以改善混凝土的所需性能或检查与所需性能相关的剂量的最终阈值。然而, 虽然一种性能可能会改善, 但添加 LDH 会影响砂浆和混凝土的其他重要性能。Yang 等人发现, 主要影响之一是对孔隙率的影响, 其中孔隙率随着 LDH 剂量的增加而增加。这会对其其他相关的混凝土性能(例如氯化物渗透)产生不利影响。孔隙率的增加会导致氯离子在暴露时更快地进入并缩短腐蚀起始阶段。随着孔隙率的增加, 尽管氯化物结合力很高, 但氯化物的进入也会增加。需要强调的是, 在为混凝土应用选择合适的 LDH 用量时, 必须进行更多的参数研究, 因为用量会对混凝土混合物的性能产生很大影响。

Qu 等人以前的研究表明, 低剂量的 LDH 对孔隙率的增加没有很大的影响。他们观察到, 高达 2 vol.% 的剂量是在混凝土中掺入 LDH 的不错选择。此外, 添加一定剂量的像 LDH 这样的纳米颗粒可以在不改变总孔隙率的情况下细化微观结构, 这有利于氯化物的耐久性。其他使用纳米添加剂用于混凝土的作者也报告了这一点。Duan 等人使用 LDH 进行孔隙细化。他们在水泥浆和混凝土中使用原始和煅烧形式的 Mg-Al-LDH, 并观察到由于添加 Mg 基 LDH 导致的孔隙细化。

对水合作用的影响: LDHs 也被用于改变混凝土的水化动力学。人们普遍认为, 纳米粒子的添加可以降低在液态下发生的沉淀反应的能垒, 并且由于它们非常小的尺寸和非常高的表面积, 还可以为水泥水化提供额外的成核位点。在最近的一项研究中, Xu 等人通过使用 XRD 观察到, 添加基于 Ca 的 LDH 纳米粒子加速了水合产物的形成, 特别是 CSH。这反过来又导致了早期力量发展的增加。作者在他们的研究中使用了 Ca-Al-Cl LDH, 众所周知, Ca^{2+} 和 Cl^- 分别是最加速的阳离子和阴离子。因此可以将 LDH 添加的加速作用归因于 Ca^{2+} 和 Cl^- 离子的作用。关于各种离子对水合动力学影响的潜在机制尚不完全清楚, 读者可阅读 Myrdal 的作品以进一步阅读。

此外, 徐等人对含有和不含 Ca^{2+} 基 LDH 的水泥砂浆进行了原位 XRD 分析, 观察到在早期形成大量的 CSH 凝胶, 证实了 Ca-Al-Cl LDH 的强度增加效果和水化加速性能。XRD 分析显示, 在早期年龄出现较高强度的 CSH 峰, 并且这种效应随着混凝土老化而被放大。Li 基 LDH 还可以潜在地用于加速水化并赋予混凝土早期强度, 尽

管机制尚不清楚。Haiyan 等人观察到, 通过添加 3% 的锂基 LDH, 凝固时间几乎减少了一半, 但他们没有对工作机制发表评论。此外, 作者还报道了锂基 LDH 样品的早期强度发展急剧增加。据报道, 镁基 LDH 对水泥水化有轻微的加速作用。在 Wu 等人的研究中, 作者观察到添加 3% 的 Mg LDH 对水泥水化有加速作用。他们将这种效应归因于石膏中的硫酸根离子与 LDH 的反应, 这可能会加速水泥水化。

四、离子交换性能和混凝土的自我保护

LDHs 因其性质和独特的化学结构能够通过其层间的阴离子交换外部环境存在的阴离子。该过程受吉布斯自由能减少方向上化学势差的控制。为了保持电中性, 在离子交换前后保持电荷平衡。这种性质被称为 LDH 的离子交换性质。因此, LDH 可以在不同的环境中充当阴离子吸附剂或阴离子清除剂。此外, 由于 LDH 可以用不同的阳离子和可交换的阴离子合成, 这使得它们成为一类用途非常广泛的材料, 可以定制以提供所需的阴离子并从环境中捕获选择性离子。在暴露于外部阴离子后, LDH 能够捕获这些阴离子, 并且该过程伴随着层间阴离子的释放。该特性已被用于缓解混凝土结构的腐蚀, 其中功能性 LDH 用于进行氯离子捕获并同时提供腐蚀抑制阴离子。这不仅延长/延长了腐蚀抑制阶段, 而且还保护钢免于引发腐蚀过程。这种双重好处在混凝土中被称为自我保护过程。

LDH 的离子交换特性也可用于通过将 LDH 暴露于该阴离子的溶液中来产生具有所需阴离子的 LDH。LDH 通过替换最初存在于其通道中的阴离子来捕获所需的阴离子。然后通常将 LDH 离心并从滤液中分离, 洗涤并干燥。必须注意的是, 阴离子吸收受许多因素影响, 例如温度、粒度、阴离子类型、阴离子电荷和大小。

煅烧的 LDH 也已用于在混凝土中进行离子捕获。LDH 的煅烧导致 LDH 层状结构的坍塌。在这个过程中, 层间阴离子和附着的 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 分子会丢失。在暴露于水分和外部阴离子后, LDH 能够用新的客体阴离子和水分子再生其层状结构。Duan 等人的工作最好地证明了煅烧 LDH 在混凝土中的使用, 作者使用煅烧 Mg LDH 来提高混凝土的抗碳化能力, 并报告了非常有希望的结果。

结论

本研究综述了 LDH 在混凝土中的应用。在混凝土中使用 LDH 的主要优点是提高混凝土的抗氯化物和碳化能力。因此, 这可以延长暴露在腐蚀性环境中的混凝土结构的使用寿命。在这方面, 这篇综述介绍了许多关于 LDH 不仅在孔隙溶液中而且在混凝土、砂浆和浆糊中的应用的最新研究报告。该评论还表明, 尽管添加 LDH 的

主要目的是提高抗氯化物/碳化的能力, 但它的添加也会影响混凝土的水化、强度、微观结构和其他性能。此外, 还提出了有关 LDH 剂量的建议。总的来说, 这篇综述应该有助于科学家和工程师对使用 LDH 作为工程材料有一个基本的了解, 并有助于设计实验并能够预见主要结果。根据作为起始材料的 LDH 类型, 提出了对所需性能以及混凝土相关性能的定量和定性影响, 确定了趋势并讨论了选定的结果。集中结果的汇编以文本和表格的形式呈现, 突出了 LDH 的好处以及实验和主要结果的细节。

LDH 的离子交换特性已在混凝土技术中得到广泛应用, 大多数应用旨在提高混凝土的抗氯化物和碳化能力。尽管本文对这些应用的基本力学进行了深入研究和深入讨论, 但许多其他机制仍不完全清楚, 并随 LDH 的类型而变化, 例如添加 LDH 后抗压强度和抗弯强度增加的影响, 以及水合动力学的加速。此外, 关于 LDH 在混凝土中的最佳用量没有普遍共识, 尽管从现有文献中确定 2% 的用量是 LDH 添加的阈值。较高的剂量会导致颗粒团聚, 并对关键性能(如氯化物耐久性和抗压强度)产生深远影响。

尽管最近 LDH 在混凝土技术中的应用取得了进展, 但许多问题仍未解决, 需要进一步了解。首先, LDH 颗粒在混凝土中的稳定性尚不清楚, 未来需要更多的研究。新拌混凝土较高的 pH 值可能会导致 LDH 颗粒部分溶解, 从而降低其功能。除此之外, 粒度是一个非常重要的参数, 因为较细的颗粒比粗颗粒具有更大的表面积。据报道, 粒径影响 LDH 功能以及一些重要的混凝土性能。很少有研究报告这些问题, 需要在该领域进行更多研究。此外, 一个重要因素是使用 LDH 作为混凝土添加剂的经济方面, 关于 LDH 的成本及其碳足迹的信息不多。这两个因素对于混凝土基础设施市场对 LDH 的接受度非常重要。拆除由纳米粒子制成的建筑物可能很危险, 因为这些纳米粒子可能会释放到环境中。因此, 应该为建筑工程师提供适当的指导方针, 并且应该对这些建筑物进行分类, 以便在遥远的将来轻松识别。必须对人类与长期暴露于 LDH 的相互作用进行更多的研究。这些都需要更多的努力和广泛的研究。

然而, 作者坚信, LDH 由于其独特的化学性质、多种组合、易于制备和易于掺入混凝土, 在未来将更多地用于生产智能混凝土结构。为了使 LDH 成为一种有前途的混凝土添加剂, 应将更多的研究集中在其在混凝土中的应用上。在混凝土中使用 LDH 的最大可预见好处之一是增强了氯化物/碳酸盐的结合效果, 尽管已经提出了其他显著的好处。这类添加剂可以产生智能结构, 可能会延长使用寿命, 并可以直接在全球基础设施市场带来可

观的经济效益。

参考文献:

- [1] Struble, L. Synthesis and characterization of ettringite and related phases. In Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil, 22 - 27 September 1986; Volume 1, pp. 449 - 482.
- [2] Hirao, H.; Yamada, K.; Takahashi, H.; Zibara, H. Chloride binding of cement estimated by binding isotherms of hydrates. *J. Adv. Concr. Technol.* 2005, 3, 77 - 84.
- [3] Birnin-Yauri, U.; Glasser, F. Friedel's salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl}, \text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its solid solutions and their role in chloride binding. *Cem. Concr. Res.* 1998, 28, 1713 - 1723.
- [4] Berke, N.S.; Rosenberg, A. Technical review of calcium nitrite corrosion inhibitor in concrete. *Transp. Res. Rec.* 1989, 1211, 18 - 27.
- [5] Ann, K.Y.; Jung, H.; Kim, H.; Kim, S.; Moon, H.Y. Effect of calcium nitrite-based corrosion inhibitor in preventing corrosion of embedded steel in concrete. *Cem. Concr. Res.* 2006, 36, 530 - 535.
- [6] Yang, Z.; Polder, R.; Mol, J. Modified hydrotalcites as chloride scavengers and inhibitor release agents for improved corrosion protection of reinforced concrete. *Heron* 2017, 62, 61.
- [7] Dry, C.; Corsaw, M. A time-release technique for corrosion prevention. *Cem. Concr. Res.* 1998, 28, 1133 - 1140.
- [8] Chen, L.J.; Chen, X.X.; Chen, W. Research on the Carbonation of Cement Paste Modified with Layered Double Hydroxides. In *Applied Mechanics and Materials*; Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich, Switzerland, 2012; Volume 174, pp. 706 - 710.
- [9] Cao, Y.; Zheng, D.; Dong, S.; Zhang, F.; Lin, J.; Wang, C.; Lin, C. A Composite corrosion inhibitor of MgAl layered double hydroxides co-intercalated with hydroxide and organic anions for carbon steel in simulated carbonated concrete pore solutions. *J. Electrochem. Soc.* 2019, 166, C3106 - C3113.
- [10] Shui, Z.H.; Ma, J.T.; Chen, W.; Gao, X. The effect of layered double hydroxides on the concrete resistance of chloride-ion penetration. In *Key Engineering Materials*; Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich, Switzerland, 2012; Volume 509, pp. 99 - 105.
- [11] Yang, Z.; Fischer, H.; Polder, R. Synthesis and characterization of modified hydrotalcites and their ion exchange characteristics in chloride-rich simulated concrete pore solution. *Cem. Concr. Compos.* 2014, 47, 87 - 93.